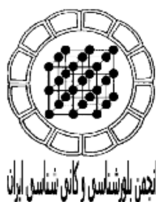
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و چهارم، شمارهٔ سوم، پاییز ۹۵، از صفحهٔ ۵۳۱ تا ۵۳۸



اثر جانشانی آلومینیوم بر ویژگی‌های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات گارنت ایتریوم آهن تهیه شده به روش سل- ژل

الهام مدملیل[۱و۲]، محمد نیایی‌فر*[۲]، احمد حسن پور[۲]

۱- گروه فیزیک، واحد علوم و تحقیقات خوزستان، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

۲- گروه فیزیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۹۴/۹/۸، نسخه نهایی: ۹۴/۱۱/۳)

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات گارنت ایتریوم آهن جاینشانی شده با آلومینیوم با ترکیب $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ و مقادیر جاینشانی (۰/۴ ، ۰/۲ ، ۰) = x به روش سل ژل تهیه شدند. تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) ساختار تک فاز گارنت را در همه‌ی نمونه‌ها تایید کرد. با استفاده از آنالیزهای FT-IR و Far-FTIR پیوندهای شیمیایی و فاز تشکیل گارنت نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. توزیع کاتیونی، میدان فوق ریزمغناطیسی، جابه‌جایی ایزومری و پهنای شش تایی مربوط به یون‌های آهن در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی برای این نمونه‌ها، با استفاده از بیناب‌سنج موسبائر (Mössbauer Spectroscopy) محاسبه شد. چرخه‌های پسماند به دست آمده از مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) نشان‌دهنده‌ی کاهش مغناطش اشباع با افزایش غلظت یون آلومینیوم است. این تغییرات با استفاده از نظریه‌ی نیل، کاهش برهمکنش ابرتبادلی بین یون‌های آهن در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی، و کج‌شدگی اسپینی ایجاد شده در جایگاه هشت‌وجهی توضیح داده شد. همچنین تغییرات پارامتر میدان فوق ریزمغناطیسی، تایید کننده‌ی نتایج بدست آمده از تحلیل چرخه‌های پسماند مغناطیسی است.

واژه‌های کلیدی: *سل ژل؛ گارنت ایتریوم آهن؛ آلومینیوم؛ بیناب سنج موسبائر؛ مغناطیس سنج ارتعاشی.*

مقدمه

در سال‌های اخیر نانوذرات مغناطیسی گارنت ایتریوم آهن و ایتریوم آهن آلایش شده با عناصر مختلف به دلیل داشتن خواص مغناطیسی، اپتیکی و الکترونیکی، بسیار مورد توجه بوده‌اند. از کاربردهای متنوع این نانوذرات می‌توان به استفاده از آنها در ابزارهای موج بری ناوارون قطعات مجتمع اپتیکی، وسایل میکروموج، حافظه‌های مغناطونوری با کارایی‌های بسیار بالا، چرخنده‌ها و جداکننده‌ها اشاره کرد [۱-۴]. استفاده از گارنت‌ها تنها به موارد بالا محدود نمی‌شود بلکه حوزه‌های دیگری همچون فیلترهای نوری کوک‌پذیر، و ژیراتورها که همه در ناحیه‌ی میکروموج کار می‌کنند و نیز حافظه‌های رقمی از نوع حوزه‌های حبابی، از این مواد بهره می‌جویند [۵، ۶]. ساختار بلوری گارنت ایتریوم آهن (YIG) دارای تقارن‌مکعبی مرکزحجمی (bcc) و به گروه‌فضایی ($Ia3dO_h^{10}$) وابسته است. در این ساختار ۲۴ جایگاه دوازده وجهی {c}، ۱۶ جایگاه هشت وجهی [a]، و ۲۴ جایگاه چهاروجهی (d) وجود دارند که جایگاه‌های دوازده‌وجهی با یون ایتریوم و جایگاه های چهاروجهی و هشت وجهی با یون‌های آهن اشغال شده‌اند به طوریکه گشتاورهای مغناطیسی جایگاه‌های a و d به شکل پادموازی نسبت به یکدیگر جهت‌گیری می‌کنند [۷]. باتوجه به اینکه ویژگی‌های مغناطیسی در YIG ناشی از یون‌های آهن در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی است،

*نویسنده مسئول، تلفن: ۷- ۳۴۴۵۷۱۷۴ (۰۶۱)، نمابر: ۳۴۴۳۵۲۸۸ (۰۶۱)، پست الکترونیکی: md.niyifar@gmail.com

با جایگزین کردن کاتیون‌هایی با خواص مغناطیسی متفاوت می‌توان به قابلیت‌های جدیدی از این ماده دست یافت. در این میان جانشانی عنصر آلومینیوم به علت اثر پهنای نوار باریک و اتلاف پراکندگی پایین، در ساخت فیلترهای ماکروویو بسیار پرکاربرد است [۸]. کیم[۱] و همکاران در سال ۲۰۰۳ با جانشانی Al^{3+} در ساختار YIG مشاهده کردند که با افزایش غلظت آلومینیوم، مغناطش اشباع روند کاهشی دارد که این رفتار را به جانشانی یون دیامغناطیس Al^{3+} به جای یون مغناطیسی Fe^{3+} نسبت دادند [۹]. در همخوانی با پژوهش‌های انجام شده، آزادی مطلق و همکاران در سال ۲۰۰۹ گارنت $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ را به روش مکانوشیمیایی تهیه کردند و با بررسی رفتار مغناطیسی و خواص ساختاری آن به این نتیجه دست یافتند که مغناطش اشباع و دمای کوری نمونه‌ها، با افزایش غلظت آلومینیوم کاهش می‌یابد [۱۰]. امروزه با وجود روش‌های مختلف ساخت نانومواد، انتخاب یک روش مناسب جهت بهینه کردن خواص مغناطیسی دارای اهمیت است. در این پژوهش، از روش سل-ژل به منظور ایجاد همگنی بالای محصول نهایی، توزیع مناسب در اندازه‌ی ذرات و کاهش مدت استفاده شده است. همچنین با توجه به قابلیت‌های بیناب سنج موسبائر[۲] در تعیین دقیق توزیع کاتیونی در جایگاه‌های مختلف، رفتار مغناطیسی Al-YIG با استفاده از داده‌های موسبائر مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از آنالیزهای FT-IR و Far-FTIR نیز مدهای ارتعاشی در بیناب فروسرخ گارنت و ارتعاشات بین اکسیژن و کاتیون‌های موجود در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی نمونه‌ها، مورد بررسی قرار گرفته است.

روش ساخت

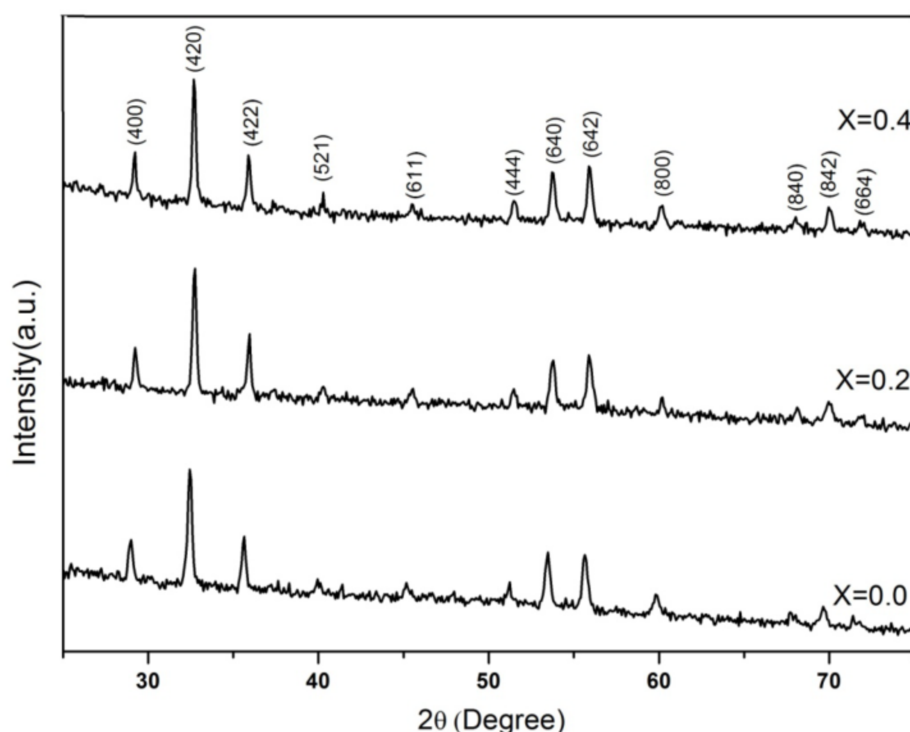
نانوذرات گارنت ایتریوم آهن جاینشانی شده با آلومینیوم با ترکیب $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$و مقادیر جاینشانی (۰، ۰/۲، ۰/۴)= x، به روش سل ژل تهیه شدند. برای تهیه‌ی محلول نیم مولار، مواد اولیه شامل نمک های نیترات ایتریوم $Y(NO_3)_3.6H_2O$، نیترات آهن $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ و نیترات آلومینیوم $Al(NO_3)_3.9H_2O$ بنابر روابط عنصرسنجی، به دقت وزن و در ۱۰۰ml آب یون‌زدایی شده حل شدند. سپس محلول اسیدسیتریک $C_3H_8O_7.H_2O$ به این محلول اضافه شده و محلول سیترات به نیترات با نسبت ۱:۳ تنظیم شدند. همه مواد از شرکت آلدریچ با کمینه خلوص ۹۹/۹ درصد خریداری شده بودند. محلول حاصل با همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد سپس برای دستیابی به pH = ۲، آمونیاک به آن اضافه شد. محلول نهایی در دمای ۸۵ °C حرارت داده شد تا سل تولید شده به ژل تبدیل شود. سپس ژل به دست آمده در دمای ۱۱۵ °C به مدت ۴۸ ساعت در آون کاملاً خشک شد. در نهایت پودر خشک شده به منظور گرمادهی، در دمای ۸۵۰ °C به مدت ۳ ساعت در کوره قرار گرفت. الگوهای پراش پرتو ایکس[۳] (XRD) با استفاده از Seifert 3003 تهیه شدند. منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها به‌وسیله‌ی یک مغناطیس‌سنج ارتعاشی[۴] (VSM) ساخت شرکت Lake Shore مدل 7400 مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین با استفاده از بیناب‌سنج موسبائر مدل CM- Russia 1101 طیف‌های موسبائر نمونه‌ها اندازه‌گیری شدند. پیوندهای شیمیایی نانوذرات در گستره‌ی عددهای موج cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ در دمای اتاق به‌وسیله‌ی FT-IR (Perkin Elmer BXII) مدل 185256 و پیوندهای موجود در گستره‌ی عدد موج cm^{-1} ۷۰۰-۱۵۰ با استفاده از Far-FTIR (Perkin Elmer) مدل Spectrum 400 اندازه‌گیری شدند.

بحث و بررسی

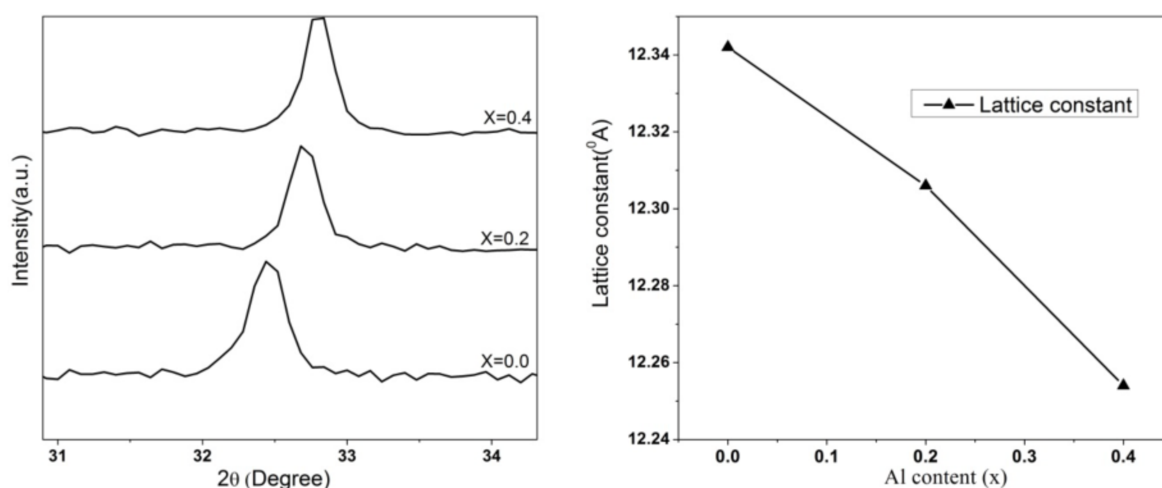
بررسی ساختاری

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات گارنت ایتریوم آهن جانشانی شده با آلومینیوم $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ با مقادیر جانشانی (۰/۴ ،۰/۲ ،۰/۰) = x در شکل ۱ آورده شده‌اند. همه‌ی الگوهای پراش با کارت استاندارد (JPCDS ۰۳۳-۰۶۹۳) همخوانی داشته‌اند و تشکیل ساختار تک فاز گارنت برای هر سه نمونه را تایید می‌کنند. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از رابطه‌ی دبای شرر در گستره‌ی ۲۶-۱۹ نانومتر محاسبه شد. تغییرات ثابت شبکه در شکل ۲ نشان داده شده است. به طوری که دیده می‌شود با جانشانی آلومینیوم در این ترکیب، ثابت شبکه کاهش می‌یابد که این کاهش به دلیل کوچکتر بودن شعاع یونی Al^{3+} (۰/۵ Å) در مقایسه با شعاع یونی Fe^{3+} (۰/۶۱ Å) است [۹،۱۰].

1- Kim
2- Mossbauer spectroscopy
3- X-ray diffraction
4- Vibration sample magnetometer



شکل۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ با میزان جانشانی (۰/۴ ،۰/۲ ،۰/۰) = x.



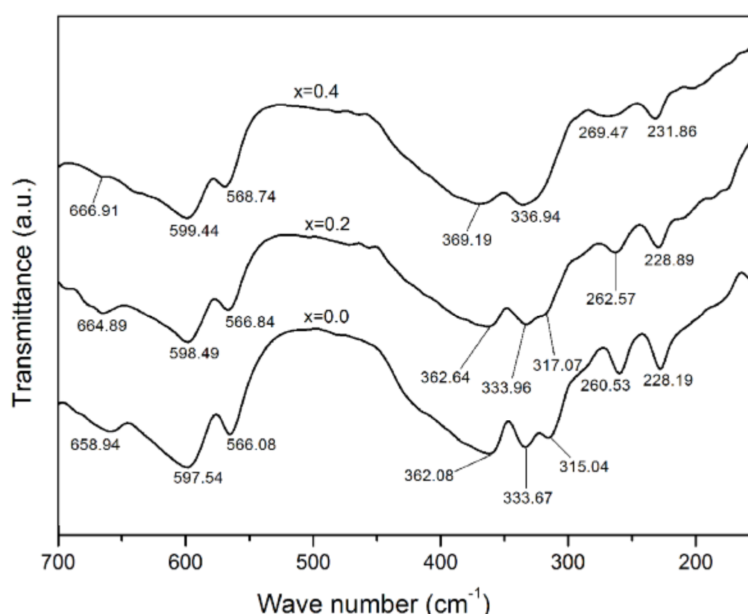
شکل۲ تغییرات ثابت شبکه و الگوهای پراش پرتو ایکس در بازه‌ی ۳۴-۳۱ درجه‌ی نمونه‌های $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ بـر حسب میـزان جانـشانی (۰/۴ ،۰/۲ ،۰/۰) = x

به منظور بررسی ارتعاش‌های یون اکسیژن با کاتیون‌های موجود در جایگاه‌های (a) و (d)، بیناب‌های تبدیل فوریه فروسرخ دور نمونه‌های (۰/۴ ،۰/۲ ،۰/۰) = x $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$، با استفاده از Far-FTIR گرفته شد که در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. بر اساس آنالیز فاکتور گروه، ۱۷ مد ارتعاشی در بیناب فروسرخ گارنت‌ها، مورد انتظار است که این ۱۷ مد IR شامل سه مد کششی نامتقارن چهاروجهی $\vartheta_d(\vartheta_3)$، سه مد خمشی نامتقارن و یک مد خمشی متقارن $\vartheta_a(\vartheta_4 \text{ و } \vartheta_2)$، دو مد چرخشی R چهاروجهی، دو مد انتقالی چهاروجهی T_d، سه مد انتقالی وابسته به کاتیون‌های جایگاه ۱۲ وجهی T و سه مد انتقالی کاتیون‌های هشت وجهی T_O باشند [۱۱].

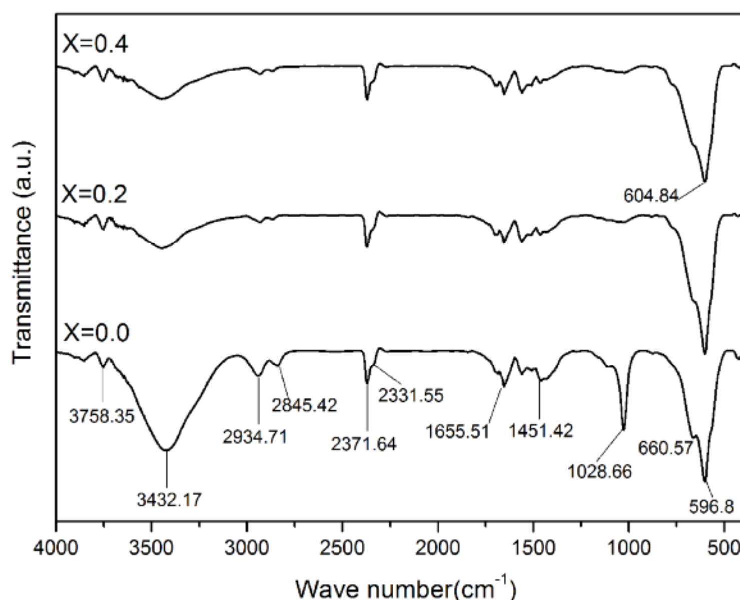
$$\tau_{IR} = ۱۷F_{۱u} = (\vartheta_۲ + ۳\vartheta_۳ + ۳\vartheta_۴ + ۲R + ۳T + ۲T_d + ۳T_o)$$

در پژوهش حاضر با توجه به محدودیت‌های اندازه‌گیری، نوارهای IR زیر ۲۲۸cm^{-1} قابل ثبت نبودند. نوارهای موجود در cm^{-1} (۵۶۶/۰۸ و ۵۹۷/۵۴ و ۶۵۸/۹۴) به مد ارتعاشی ϑ_3 در $Y_3Fe_5O_{12}$ (x = ۰) وابسته‌اند، ولی نوارهای وابسته به ϑ_4 با شدت کمتر در گستره‌ی ۳۷۰ cm^{-1} تا ۴۷۰ دیده می‌شوند. نوار IR در ۳۶۲/۰۸ cm^{-1} را می‌توان به عنوان ϑ_2 در نظر گرفت. نوار IR در ۳۳۳/۶۷ cm^{-1} به مد T_O وابسته است، ولی برای نوارهای cm^{-1} (۳۱۵/۰۴ و ۲۶۰/۵۳) داده‌ای گزارش نشده است و نمی‌توان بنابر گزارشات قبلی به مد R نسبت داد [۱۲]. مد مشاهده شده در ۲۲۸/۱۹ cm^{-1} را می‌توان به یکی از مدهای انتقالی کاتیون‌های چهاروجهی نسبت داد. شکل ۳ همچنین شدت جذب نوارهای ارتعاشی را نشان می‌دهد که مشاهده می‌شود برای تمامی نمونه‌ها شدت جذب نوارهای جایگاه چهاروجهی بیشتر از شدت جذب نوارهای جایگاه هشت‌وجهی است. با توجه به اولین قانون انتخاب، انتقال بین اوربیتال‌های *d* در جایگاهی که تقارن مرکزی دارد ناممکن است. با توجه به اینکه جایگاه چهاروجهی دارای تقارن مرکزی کمتری در مقایسه با جایگاه هشت‌وجهی است، بنابرین مشاهده‌ی شدت جذب قوی‌تر برای نوارهای جایگاه چهاروجهی قابل انتظار است [۱۳]. با افزایش میزان جانشانی Al^{3+} مشاهده می‌شود که جایگاه نوارها به سمت عدد موج‌های بیشتر جابه‌جا شده است. میدانیم که با جانشانی کاتیون تغییراتی مانند جابه‌جایی و پهن‌شدگی نوارها در بیناب IR رخ می‌دهد [۱۴]. بنابراین جابه‌جایی و پهن شدگی در بیناب IR این نمونه‌ها به دلیل جانشانی آلومینیوم در ساختار گارنت ایتریوم آهن است.

شکل ۴ بیناب های تبدیل فوریه‌ی فروسرخ میانه نمونه‌ها را نشان می‌دهد. چنانچه در شکل دیده می‌شود نوارهای موجود در عدد موج ۳۴۳۲/۱۷ cm^{-1} و ۳۷۵۸/۳۵ cm^{-1} نشانگر پیوند OH است که با توجه به وجود آب و اسید سیتریک در مواد اولیه توجیه پذیر است. نوارهایی در گستره‌ی cm^{-1} (۲۹۳۴/۷۱ و ۲۸۴۵/۴۲) و cm^{-1} (۲۳۳۱/۵۵ و ۲۳۷۱/۶۴) دیده می‌شوند که به ترتیب به C-H و گروه‌های پیوندی CO_2 وابسته‌اند. نوار جذب در گستره‌ی ۱۶۵۵/۵۱ cm^{-1} به پیوند C = C و نوار جذب در گستره‌ی ۱۰۲۸/۶۶ cm^{-1} به ارتعاشات کربنات C-O وابسته است. تجزیه ترکیبات اسید سیتریک و نیترات‌ها منجر به تشکیل گروه‌های N = O می‌شود که به قله‌ای در عدد موج ۱۴۵۱/۴۲ cm^{-1} با شدت کم وابسته است [۱۵]. نوارهای گستره‌ی cm^{-1} (۵۹۶/۸ و ۶۶۰/۵۷) وابسته به مد ارتعاشی ϑ_3 را می‌توان به نوسان‌های گروه اکسیدهای فلزی به ویژه به گروه‌های پیوندی Fe-O در زیر شبکه چهاروجهی نسبت داد که این نوارها مشخصه ساختاری گارنت‌ها هستند [۱]. با توجه به اختلاف بین شعاع یونی Al^{3+} و Fe^{3+}، جانشانی آلومینیوم در ساختار گارنت موجب تغییر طول و زاویه پیوندهای Fe-O می‌شود. با توجه به شکل، جابه‌جایی نوارها به سمت اعداد موج بزرگتر از ۵۹۶/۸ cm^{-1} به ۶۰۴/۸۴ cm^{-1} ، کاهش طول پیوند Fe-O را نشان می‌دهد [۱۶].



شکل ۳ طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ دور نمونه‌های $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ با میزان جانشانی (۰/۰، ۰/۲، ۰/۴) = x.



شکل۴ طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ میانه نمونه‌های $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ با جانشانی (۰/۴، ۰/۲، ۰/۰) = x.

بررسی بیناب سنج موسبائر

شکل ۵ الگوهای بدست آمده از طیف‌سنجی موسبائر نمونه‌های $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ x = (۰/۴، ۰/۲، ۰/۰) در دمای اتاق را نشان می‌دهد. در این شکل نقاط، نشان دهنده‌ی طیف‌های تجربی-آزمایشگاهی[۵] و خط داده‌های[۶] حاصل برهم نهی طیف‌های تئوری است. با توجه به شکل، کلیه طیف‌ها حاصل برهم نهی دو زیر طیف شش تایی مربوط به یون‌های آهن در جایگاه‌های چهاروجهی(d) و هشت وجهی (a) است. در نمونه‌ی x=۰، میدان فوق ریزمغناطیسی[۷] (H_{hf}) برای زیر طیف شش تایی وابسته به یون‌های Fe^{3+} در جایگاه a (۴۸ T) بزرگ‌تر از میدان فوق ریز Fe^{3+} در جایگاه d (۳۹ T) است که به دلیل کوچکتر بودن طول پیوند $Fe-O$ در جایگاه‌های d نسبت به مقدار مربوطه به جایگاه a است. اختلاف مشاهده شده در H_{hf}، نه تنها به دلیل تغییر کووالانسی یون‌های Fe^{3+} در جایگاه‌های a و d است، بلکه به تعداد پیوندها و مقدار گشتاور مغناطیسی یون‌ها در نزدیک‌ترین همسایگی وابسته است. برهم‌کنش فوق ریزمغناطیسی به طور کلی ناشی از برهم‌کنش فرمی کانتکت[۸] بین هسته و اسپین‌های قطبیده شده در مدارهای s می‌باشد [۱۷]. بنابرین H_{hf} متناسب با گشتاور مغناطیسی اتمی است و میانگین میدان مغناطیسی هسته‌ی یون‌ها در هر جایگاه با مغناطش آن جایگاه متناسب است [۱۸]. به عبارت دیگر مقدار H_{hf} در هر جایگاه وابسته به تعداد یون‌های آلومینیوم جانشانی شده است. با توجه به جدول ۱، با افزایش میزان جانشانی یون آلومینیوم، مقدار H_{hf} در هر دو جایگاه روند کاهشی دارد. کاهش مشاهده شده را می‌توان به جانشانی یون دیامغناطیس Al^{3+} به جای یون مغناطیسی Fe^{3+} در جایگاه چهاروجهی، و در نتیجه کاهش برهم کنش ابرتبادلی بین یون‌های Fe^{3+} در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی و نیز کج شدگی یون‌های آهن در جایگاه هشت‌وجهی نسبت داد. به عبارت دیگر جانشانی یون‌های دیامغناطیس در یک جایگاه باعث کج شدن گشتاورهای مغناطیسی در جایگاه دیگر می‌شود [۱۹].

با توجه به تحلیل داده‌های موسبائر مشاهده می‌شود که برای کلیه نمونه‌ها جابه‌جایی ایزومری[9] (IS) زیرطیف شش تایی وابسته به یون‌های Fe^{3+} در جایگاه چهاروجهی کمتر از مقادیر مرتبط آن در جایگاه هشت وجهی است. با توجه به اینکه طول پیوندهای $Fe-O$ در جایگاه‌های d نسبت به a کوتاهتر است، بدیهی است که جابه‌جایی ایزومری یون‌های آهن در جایگاه‌های چهاروجهی کمتر از مقادیر مرتبط در هشت وجهی باشد [۲۰].

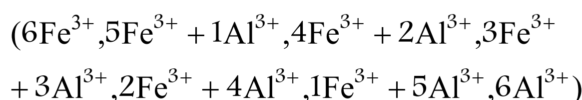
توزیع کاتیونی به‌دست آمده از آنالیز طیف‌های موسبائر در جدول ۲ نشان داده شده است. مقادیر بدست آمده برای هر نمونه، حاصل محاسبه‌ی نسبت $\frac{Fe_d^{3+}}{Fe_a^{3+}}$ می‌باشد. نسبت محاسبه شده برای نمونه‌ی x = ۰ برابر با ۱/۵ است که تایید کننده‌ی

5- Experimental data
6- Fitted data
7- Magnetic hyperfine field
8- Fermi contact

9 - Isomer shift

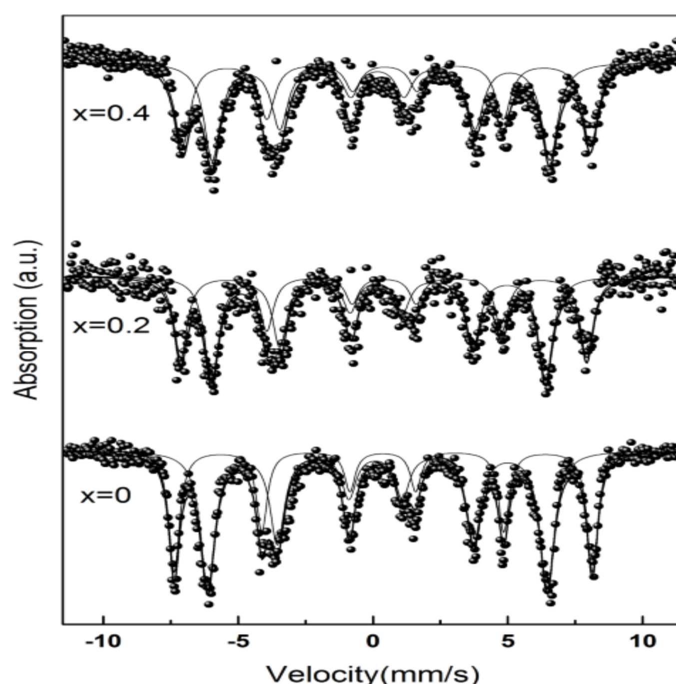
نسبت $2_{Fe_a^{3+}}:3_{Fe_d^{3+}}$ در ساختار YIG است. کاهش نسبت یون‌های آهن در جایگاه چهاروجهی و هشتوجهی نشان دهنده‌ی جانشانی Al^{3+} در جایگاه d است که با گزارش‌های قبلی همخوانی دارد [۱۰و۹].

جانشانی Al^{3+} در جایگاه (d) باعث افزایش پهنای (w) شش تایی وابسته به یون‌های آهن در جایگاه (a) می‌شود (جدول ۱). افزایش مشاهده شده در پهنای شش تایی Fe^{3+}، به دلیل افزایش یون‌های دیامغناطیسی آلومینیوم در نزدیکترین همسایگی یون‌های آهن است. هر یون Fe_a^{3+} دارای شش همسایه‌ی نزدیک به جایگاه d، و هر یون Fe_d^{3+} دارای چهار همسایه‌ی نزدیک به جایگاه a است. بنابرین جانشانی یون آلومینیوم در جایگاه d ممکن است هفت نوع احتمال پیکربندی برای همسایگی‌های نزدیک یون Fe_a^{3+} ایجاد کند. یعنی:



$$(6Fe^{3+}, 5Fe^{3+}+1Al^{3+}, 4Fe^{3+}+2Al^{3+}, 3Fe^{3+}+3Al^{3+}, 2Fe^{3+}+4Al^{3+}, 1Fe^{3+}+5Al^{3+}, 6Al^{3+})$$

که درآن احتمال حضور هر کدام از این پیکربندی‌ها، متفاوت است. بنابراین شش تایی پهن شده حاصل برهم نهی هفت شش‌تایی با درجه‌ی کج شدگی‌های متفاوت و با احتمال متناسب با میزان جانشانی آلومینیوم است. در پیکربندی فوق، برهم کنش فوق ریز مغناطیسی شش تایی‌های آهن در جایگاه a، متناسب با تعداد همسایه‌های یون‌های دیامغناطیس آلومینیوم کاهش می‌یابد.



شکل۵ الگوهای موسبائر نمونه‌های $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ با میزان جانشانی (۰٫۰، ۰٫۲، ۰٫۴) = x.

جدول۱ مقادیر میدان فوق ریزمغناطیسی (H_{hf})، جابه‌جایی ایزومری (IS)، یون‌های آهن و پهنای قله‌ی (w) در جایگاه های چهار وجهی و هشت وجهی به‌دست آمده از الگوهای موسبائر.

ترکیب $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$	جایگاه	میدان فوق ریز مغناطیسی H_{hf} (T)	جابجایی ایزومری IS (mm/s)	مقادیر یون های آهن Fe^{3+}	پهنای پیک w (mm/s)
$Y_3Fe_5O_{12}$	*a*	۴۸٫۱۵	۰٫۳۷۳	۳۹٫۷۸	۰٫۴۸۱
	d	۳۹٫۰۸	۰٫۱۳۰	۶۰٫۲۲	۰٫۶۴۷
$Y_3Al_{0.2}Fe_{4.8}O_{12}$	*a*	۴۶٫۷۸	۰٫۴۰۴	۴۱٫۸۶	۰٫۵۹۴
	d	۳۸٫۴۴	۰٫۱۶۴	۵۸٫۱۴	۰٫۶۴۲
$Y_3Al_{0.4}Fe_{2.6}O_{12}$	*a*	۴۳٫۰۶۵	۰٫۴۲۲	۴۳٫۱۵	۰٫۶۳۲
	d	۳۵٫۵۵۲	۰٫۲۰۶	۵۶٫۸۵	۰٫۶۷۰

جدول۲ توزیع کاتیونی به‌دست آمده از آنالیز طیف‌های موسبائر نمونه‌های $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ با میزان جانشانی (۰/۰، ۰/۲، ۰/۴) = x.

ترکیب $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$	توزیع کاتیونی در جایگاه های $\{c\}[a](d)$
$Y_3Fe_5O_{12}$	$\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)$
$Y_3Al_{0.2}Fe_{4.8}O_{12}$	$\{Y_3\}[Fe_2](Al_{0.2}Fe_{2.8})$
$Y_3Al_{0.4}Fe_{2.6}O_{12}$	$\{Y_3\}[Fe_2](Al_{0.4}Fe_{2.6})$

بررسی ویژگی‌های مغناطیسی

شکل ۶ منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ها و نیز تغییرات مغناطش اشباع (M_S) را بر حسب مقادیر جانشینی (۰/۲، ۰/۴، ۰/۰) = x نشان می‌دهد. مقدار مغناطش اشباع نمونه‌ها با افزایش غلظت یون Al^{3+} از x = ۰ تا x = ۰/۴ کاهش یافته است. در توجیه این روند کاهشی باید در نظر داشت که بر مبنای نظریه‌ی نیل، گشتاورهای مغناطیسی یون‌های آهن در زیر شبکه‌های a و d نسبت به یکدیگر دارای نظم پاد فرومغناطیسی هستند و مغناطش کل در ساختار YIG برابر است با [۲۱]

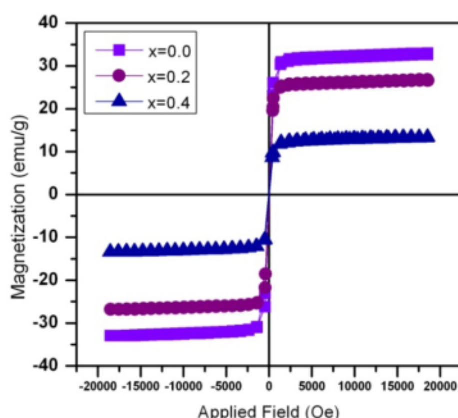
$$M = |M_d - M_a| - M_C$$

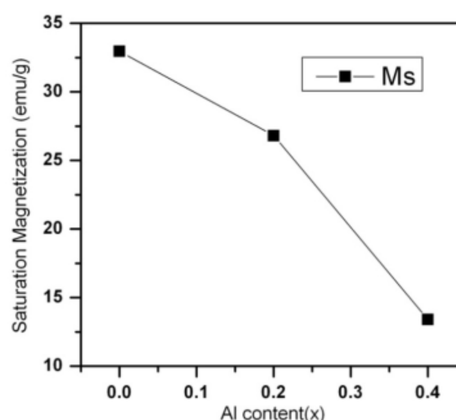
که مقدار مغناطش در جایگاه c به دلیل وجود یون دیامغناطیس Y^{3+} برابر صفر است. با توجه به توزیع کاتیونی بدست آمده از آنالیز طیف‌های موسبائر (جدول۲)، در نمونه‌های (۰/۲، ۰/۴) = x، یون‌های آلومینیوم وارد جایگاه چهار وجهی می‌شوند و در نتیجه مغناطش آهن در این جایگاه کاهش می‌یابد در حالی که مغناطش در جایگاه هشت وجهی ثابت می‌ماند.

همچنین با جانشانی یون دیامغناطیس Al^{3+} به جای یون مغناطیسی Fe^{3+} در جایگاه چهاروجهی برهم‌کنش ابرتبادلی بین یون‌های Fe^{3+} در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی کاهش یافته و کج شدگی یون‌های آهن در جایگاه هشت وجهی رخ می‌دهد که این پدیده دلیل دیگری برای توجیه کاهش مغناطش اشباع در نمونه است [۱۰].

برداشت

دراین پژوهش برای آماده‌سازی نمونه‌های (۰/۰، ۰/۲، ۰/۴) = x $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ از روش سل ژل استفاده شد و تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس ساختار تک فاز گارنت نمونه‌ها را تایید کرد. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها با افزایش جانشانی آلومینیوم از ۱۹ تا ۲۶ نانومتر برآورد شد. پیوندهای شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز FT-IR و Far-FTIR مورد بررسی قرار گرفتند. اثر جانشانی آلومینیوم در پارامترهای میدان فوق ریز مغناطیسی، جابه‌جایی ایزومری، توزیع کاتیونی و پهنای شش تایی وابسته به یون‌های آهن در هر دو جایگاه، با بیناب-سنج موسبائر بررسی شد. بر اساس نتایج بدست آمده از الگوهای موسبائر، کاهش H_{hf} را می‌توان به جانشانی یون دیامغناطیس Al^{3+} به جای یون مغناطیسی Fe^{3+} در جایگاه چهاروجهی و در نتیجه کاهش برهم کنش ابرتبادلی بین یون-های Fe^{3+} در جایگاه‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی و نیز کج-شدگی یون‌های آهن در جایگاه هشت وجهی نسبت داد. بررسی چرخه‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌ها نشان داد که مغناطش اشباع با افزایش میزان جانشانی کاهش می‌یابد که این کاهش با در نظر گرفتن نظریه نیل و کج‌شدگی اسپینی ناشی از کاهش برهم کنش ابرتبادلی توجیه می‌شود.





شکل۶ تغییرات مغناطش اشباع و منحنی‌های پسماند مغناطیسی نمونه‌های $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ بر حسب میزان جانشانی (۰/۰، ۰/۲، ۰/۴) = x.

مراجع

[1] Ristic M., Nowik I., Popovic S., Felner I., Music S., *"Influence of synthesis procedure on the YIG formation"*, Materials Letters 57 (2003) 2584-2590.

[2] Ravi B. G., Guo X. Z., Yan Q.Y., Gambino R. J., Sampath S., Parise J. B., *"Phase evolution and magnetic properties of Al substituted yttrium iron garnet nanopowders and plasma-sprayed coatings"*, Surface and Coatings Technology 201 (2007) 7597-7605.

[3] Wang C. C., Yu W. T., *"Synthesis of yttrium iron garnet using polymer–metal chelate precursor"*, Journal of Colloid and Interface Science 306 (2007) 241-247.

[4] Lee J. W., Oh J. H., *"Magneto-optical properties of Bi-YIG nanoparticles dispersed in the organic binder"*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272 (2004) 2230-2232.

[5] Di Biccari A., *"Sol-gel processing of $R_xY_{3-x}Al_yFe_{5-y}O_{12}$ magneto-optical films"*. M.S. thesis, Materials Science & Engineering Department, Blacksburg, Va, USA, 2002.

[6] Shea L. E., McKittrick J., Lopez O. A., Sluzky E., *"Synthesis of red-emitting, small particle size luminescent oxides using an optimized combustion process"*, Journal of the American Ceramic Society 79 (12) (1996) 3257–3265.

[7] Menzer G., *"Die kristall structure der granate"*, z. kristallogr 69 (1928) 300-396.

[8] http://panasonic.net/history/timecapsule/3/natural/N_2_note.html.

[9] Kim C. S., Min B. K., Kim S. J., Yoon S. R., Uhm Y. R., *"Crystallographic and magnetic properties of $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$"*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 254–255 (2003) 553–555.

[10] AzadiMotlagh Z., Mozaffari M., Amighian J., *"Preparation of nano-sized Al-substituted yttrium iron garnets by the mechanochemical method and investigation of their magnetic properties"*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 321 (2009) 1980–1984.

[11] Hofmeister A. M., Campbell K.R., *"Infrared spectroscopy of yttrium aluminum, yttrium gallium and yttrium iron garnets"*, Journal of Applied Physics 72 (1992) 638–646.

[12] Hofmeister, A. M.. *"Infrared microspectroscopy. In H.J. Humecki, Ed., Practical Guide to Infrared Spectroscopy, 2nd ed"*, (1995) p. 377–416. Marcel Dekker, New York.

[13] A Shaeel, Al-*Thabait "Synthesis and characterization of a new cobalt poly- meric spinels"*, Commun. dela Facult´e des Sci. de l'Universit´e d'Ankara 49 (2003) 5–14.

[14] Hild E., Beregi E., *"IR spectroscopic investigation of the garnet materials used in the microwave electronics"*, Chemical Engineering 30 (1986) 235–246.

[15] Lampman G. M., Pavia D. L., Kriz G.S., *"Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry"*, Harcourt Brace College Publishers (1996) 110-115.

[۱۶] نیایی فر. م، خلفی. ن، حسن پور. ا، *"اثر جانشانی سریوم بر ویژگی های ساختاری و مغناطیسی نانوذرات گارنت ایتریوم آهن به روش سل ژل"*، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، شماره ۲ (۱۳۹۲)، ص ۱۹۰- ۱۸۳.

[17] Watsonr E., Freeman A. J., *"Origin of Effective Fields in Magnetic Materials"*, Physical Review 123 (1961) 2027-2047.

[18] Nagle D. E, Frauenfelder H., Taylor R. D., Cochran D. R. F., Matthias B.T., *"Temperature Dependence of the Internal Field in Ferromagnets"*, Physical Review Letters 5(1960) 364 -365.

[19] Dionne G. F., *"Molecular Field Coefficients of Substituted Yttrium Iron Garnets"*, Journal of Applied Physics 41-12 (1970) 4874-4881.

[20] Chen Y. L., Yang D. P., *"Mossbauer Effect in Lattice Dynamics"*, WILEY-VCH Verlag GmbH KGaA, Weinheim and Co. KGaA (2007) 35-37.

[21] Thongmee S., Winotai P., Tang I.M., *"Local field fluctuations in the substituted aluminum iron garnets, $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$"*, Solid State Communications 109 (1999) 471-476.